

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—14839

⑬ Int. Cl.³
C 23 C 11/14

識別記号

庁内整理番号
6737—4K

⑭ 公開 昭和55年(1980)2月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ イオン窒化処理方法

⑯ 特 願 昭53—86560

⑰ 出 願 昭53(1978)7月14日

⑱ 発 明 者 梶川享志
明石市川崎町1番1号川崎重工
業株式会社明石工場内

⑲ 発 明 者 牧村実
明石市川崎町1番1号川崎重工
業株式会社明石工場内

⑲ 発 明 者 国瀬悟
明石市川崎町1番1号川崎重工
業株式会社明石工場内

⑲ 発 明 者 古都敏
明石市川崎町1番1号川崎重工
業株式会社明石工場内

⑳ 出 願 人 川崎重工業株式会社
神戸市生田区東川崎町2丁目14
番地

㉑ 代 理 人 弁理士 田中清一

明 細 書

1. 発明の名称

イオン窒化処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) イオン窒化初期時にアンモニアガスを少なくとも20容量%以上添加した混合希薄ガス雰囲気中で高電圧グロー放電によりイオン窒化を予め行った後、アンモニアガスを除去した混合希薄ガス雰囲気中でイオン窒化を行うことを特徴とするイオン窒化処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、グロー放電により窒素ガスをイオン化させ、その窒素イオンを被処理物に衝突させて窒化処理を行うイオン窒化処理方法に関するものである。

一般にイオン窒化は、窒素イオン、水素イオンのイオン衝撃によって被処理物を加熱し、この際、表面のクリーニング作用と、被処理物表面からイオン衝撃によって飛び出たFe原子と雰囲気中のN原子とによって生じたFeNが表面に蒸着し、表面の

窒素ポテンシャルを増すこと、その他の理由によって極めて緻密な表面化合物層を生成し得る窒化法であって、1~10 Torr程度の真空中で処理するので処理ガスの使用効率がよく無公害であることに特徴がある。

しかしながら、従来のイオン窒化処理方法では、イオン窒化完了まで混合希薄ガス雰囲気を一一定にして行っていたため、均一かつ十分な厚さの化合物層を得るのに長時間のイオン窒化を必要とし、処理サイクルの効率が低く、エネルギー効率も悪いという不具合を有する。

本発明はかかる欠点を解消し、窒化処理の迅速化を図り、短時間で均一にして且つ十分な厚さの化合物層を得ることができるイオン窒化処理方法を提供するものである。

すなわち、本発明者らは第4図に示すように、イオン窒化処理において窒化温度・時間を変化させたときの、化合物層厚さと窒化時間の関係を鋭意研究した結果、被処理物表面の化合物層生成速度は、窒化時間がイオン窒化初期の略0.5時間を

境にして顕著な差が認められ、各直線の傾きが窒化初期では略1/2であり、それ以降では略1/2に近くなっていることを知得した。

上記現象は、化合物層の生成速度が窒化初期(0~0.5h)では表面反応支配に従い、それ以降では拡散支配に従っていることにより生起していることが判明し、しかも、上記イオン窒化初期の表面反応支配の段階において、被処理物の最表面をより一層活性化すると、窒化は促進され化合物層が短時間で厚くなることに着目して窒化処理を迅速に行えるようにするものである。具体的には、イオン窒化初期にはアンモニアガスを添加した混合希薄ガス雰囲気中でイオン窒化を行い、グロー放電の放電電圧を上昇させることにより被処理物の最表面を活性化して窒化を促進するものである。しかし、これ以降の拡散支配の段階では、化合物層の生成速度は化合物層中の窒素の拡散速度に支配され、これは窒化温度や材質により決定されるので、最表面を活性化しても窒化促進効果はないものである。

が接続され、真空反応炉1内の被処理物8の温度を検出して発熱体用電源9を制御するよう構成されている。12は真空反応炉1を真空排気するための真空ポンプ、13は真空反応炉1内に窒素ガス、水素ガス、アンモニアガス等の混合ガスを供給する処理ガス混合供給装置である。又、14は被処理物8を載置する陰極載置台であって、電気絶縁材製の支持台15によって真空反応炉1の底部に支持され、16は下面が凸面状の導電性円盤、17は上面が平面状の絶縁材製円板であって、グロー放電の集中を防止する。18は陰極端子19を導入するための電気絶縁性を真空シール性とを備えた端子導入管、20は支脚である。

次に、上記イオン窒化処理装置による処理サイクルを第2図(A)(B)に沿って説明すると、先ず1/10 Torrの処理圧力に真空排気された真空反応炉1を処理ガス混合供給装置13によりH₂の還元性ガス雰囲気にした状態で、発熱体4に発熱体用電源9によって交流電圧を印加して発熱させ、続いて、内壁遮蔽板5を陽極とし、陰極載置台14(

以下、本発明の実施例を説明する。第1図は本発明に使用するイオン窒化処理装置の基本構造を示すものであり、1は鋼製の真空反応炉であって、円筒形状の炉体2と該炉体2の上方開口部(被処理物の搬出入部)を被冠する蓋体3とからなり、該炉体2及び蓋体3はそれぞれ適温に冷却せしめるように水冷二重構造になっている。前記真空反応炉1内の外周に円筒状の発熱体4を配設し、この発熱体4は内壁遮蔽板5と熱反射板6とによって被処理物8に対して電氣的に遮蔽されている。この発熱体4としてはチューブ状グラフアイトクロス発熱体やシーズ発熱体、ニクロム発熱体等が用いられる。7は前記内壁遮蔽板5を陽極、真空反応炉1内に装入される被処理物8を陰極として両極間に直流電圧を印加し、その放電時間および放電電圧を制御してグロー放電を生ぜしめるグロー放電用電源装置である。また、9は前記発熱体4に交流電圧を印加する発熱体用電源であって、該発熱体用電源9には真空反応炉1内に装入された測温用熱電対10を具備する温度制御装置11

即ち被処理物8)を陰極としてグロー放電用電源装置7によって両極間に直流電圧を印加してグロー放電を発生させる。このグロー放電と発熱体4による発熱との併用によって被処理物8を放電窒化可能な処理温度(300~570℃、好ましくは550~560℃)に加熱昇温せしめる。尚、この場合のグロー放電はH₂雰囲気中のグロー放電であるため高放電電圧(700V程度)となっており、被処理物8の発熱作用と表面を還元清浄するクリーニング作用を有しているがH₂グロー放電によるスパッタリング作用のため被処理物8表面の不動態被膜等の除去効果は比較的小さい。

上記処理温度にまで加熱された後は、処理ガス混合供給装置13により混合ガスを供給した混合希薄ガス雰囲気中でグロー放電によりイオン窒化を行う。このイオン窒化の初期時には、窒素ガス、水素ガス等の他にアンモニアガスを少なくとも20容量%以上添加した混合希薄ガス雰囲気とし、グロー放電を例えば560V程度の高放電電圧で短時間(好ましくは15~60分)発生せしめる。

その際、処理温度は高電圧のグロー放電により昇温しようとするが、温度制御装置 11 により発熱体 4 に印加する電圧を低減せしめる温度調節制御によって一定に保持されるために、過熱が防止され、温度分布が均一に保持される。

また、他の処理サイクルを第 3 図 (A)(B) に沿って説明すると、第 2 図 (A)(B) と同様に真空反応炉 1 を $1 \sim 10$ Torr の H_2 の還元性ガス雰囲気にした状態で発熱体 4 に交流電圧を印加して発熱させ、続いてグロー放電用電源装置 7 によって両極間に直流電圧を印加してグロー放電を発生させる。このグロー放電と発熱体 4 による発熱との併用によって被処理物 8 を放電窒化可能な最低温度 ($300 \sim 400^\circ C$) に加熱昇温せしめる。尚、この場合のグロー放電は H_2 雰囲気でのグロー放電であるため、高放電電圧 ($700 V$ 程度) となっているが、被処理物 8 の表面を還元清浄するスパッタリング作用は小さい。上記温度に加熱された後は、水素、ガス、窒素ガスの他にアンモニアガスを少なくとも 20 容量% 以上添加した混合希薄ガス雰囲気と

し、例えば $540 V$ 程度の高放電電圧のグロー放電により、イオン窒化処理を行いながら、最適処理温度まで加熱昇温し、加熱昇温された後も高放電電圧で短時間 (好ましくは $15 \sim 60$ 分) 発生せしめる。その際、処理温度の温度調節制御は温度制御装置 11 により発熱体 4 の出力を低減せしめる温度調節制御によって一定に保持され、過熱を防止して均一なる温度分布を保っている。

このイオン窒化初期のアンモニアガスを添加したガス雰囲気における高電圧グロー放電により、被処理物 8 の最表面は活性化されるとともに、被処理物 8 がステンレス鋼等の場合には表面の不動態被膜はスパッタリング作用によって除去され、窒化が容易に行われる。

上記初期のイオン窒化が終了すると、一旦、混合ガスを置換し、今度はアンモニアガスを添加せず窒素ガスと水素ガスその他の混合希薄ガス雰囲気とし、中期および後期のイオン窒化を放電電圧を例えば $450 V$ に下げたグロー放電により行い、処理温度の維持は発熱体 4 の出力を向上させて所

定時間 ($3 \sim 4$ 時間) 行うものであり、処理時間が経過した際にはグロー放電及び発熱体 4 の発熱を停止して冷却し、被処理物 8 を真空反応炉 1 から搬出して終了する。

イオン窒化初期における混合ガスにアンモニアガスを添加することによりグロー放電電圧を例えば $560 V$ 程度と高くしても、グロー放電がアーク放電に移行することはないが、その効果は 20 容量% 以上の添加により得られ、上限としては 100 容量% まで実施することができる。

例えば、アンモニアガスの添加効果は、グロー電流密度 (グロー電流を陰極の表面積で除したものを A/m^2)、全ガス圧を 3 Torr と一定にすると、ガス組成が ($N_2 : H_2 : NH_3 = 25 : 75 : 0$) とアンモニアガスを含まない場合にはグロー電圧は $450 V$ であり、これにアンモニアガスを添加しガス組成が ($N_2 : H_2 : NH_3 = 20 : 60 : 20$) の場合にはグロー電圧は $560 V$ と高くなるものである。

尚、グロー放電の放電電圧が上昇した場合にお

いて、被処理物 8 が特に過熱を嫌う場合には、グロー放電を間欠的に発生せしめ、このグロー放電による被処理物 8 の温度上昇を決定する放電出力の処理時間に対する平均的実効値を上昇させることなく放電電圧 (最高値) を高くするようにするものである。

上記実施例において、イオン窒化の具体的実験例を説明する。被処理物 8 として普通鋼 (S / 5 C)、ステンレス鋼 (SUS 304) およびバルブ鋼 (2 ノーテン) を使用し、従来方法と本発明方法とによる窒化処理後の化合物層の厚さを測定比較した。

< 従来実験例 >

処理条件 (窒化全期)

ガス組成; $N_2 : H_2 : NH_3 = 25 : 75 : 0$

処理圧力; 3 Torr

処理温度; $550^\circ C$

グロー放電電圧; $450 V$

窒化時間; 4 時間

< 本発明実験例 >

処理条件(窒化初期)

ガス組成; $N_2 : H_2 : NH_3 = 15 : 45 : 40$

処理圧力; 3 Torr

処理温度; 550℃

グロー放電電圧; 560 V

窒化時間; 0.5時間

処理条件(窒化中期～後期)

ガス組成; $N_2 : H_2 : NH_3 = 25 : 75 : 0$

処理圧力; 3 Torr

処理温度; 550℃

グロー放電電圧; 450 V

窒化時間; 3.5時間

上記処理条件による窒化処理による化合物層の形成状態を以下に示す。

(A) 普通鋼 (S / 5 C)

従来法では化合物層の厚さは8μであったのに対し、本発明法では化合物層の厚さは23μと著しく厚く窒化された。(参考写真/A, 2A参照)

(B) ステンレス鋼 (SUS 304)

従来法では不動態被膜は除去されずに窒化層は

形成されず窒化されなかったのに対し、本発明法では不動態被膜は除去され窒化層の厚さが85μと厚く窒化された。(参考写真/B, 2B参照)

(C) パルプ鋼 (2 / - 4 N)

従来法では不動態被膜は除去されずに窒化層は形成されず窒化されなかったのに対し、本発明法では不動態被膜は除去され窒化層の厚さが13μと厚く窒化された。(参考写真/C, 2C参照)

尚、前記実施例においては、グロー放電と発熱体による発熱との併用によって被処理物の加熱並びに窒化処理を行うようにしたことにより、被処理物の局所的な過熱の発生を防止し、被処理物の加熱及び窒化処理を短時間に且つ均一に行うことができ、1サイクルの熱効率及び処理効率を著しく向上させることができると共に、グロー放電による窒化処理時における温度分布を良好に且つ均一にすることができるので、窒化処理を一層均一に且つ良好にすることができるものであるが、上記発熱体を併用せずにグロー放電だけによるイオン窒化に対しても本発明方法を適用できる。

従って、以上のような本発明によれば、イオン窒化初期時における混合ガスに少なくとも20容量%以上のアンモニアガスを添加してグロー放電が高放電電圧で発生するようにしたために、被処理物の最表面を活性化し短時間で化合物層を厚く形成でき、迅速な窒化が行えるとともに、ステンレス鋼、パルプ鋼等の被処理物に対して窒化処理を行う場合にその窒化処理を阻害する不動態被膜をグロー放電のスパッタリング作用により迅速に除去することができ、良好な窒化処理を容易に迅速に施すことができるものである。

又、窒化処理が短時間で十分に行うことができるとともに、窒化中期、後期のイオン窒化はアンモニアガスを除去して行いそのグロー放電を低エネルギー化して窒化が可能のために、エネルギー効率が良好となるなど種々の利点を有する。

図面の簡単な説明

第1図はイオン窒化処理装置の概略構成図、第2図(A)(B)は一実施例を示す処理サイクル図、第3図(A)(B)は他の実施例を示す処理サイクル図、第4

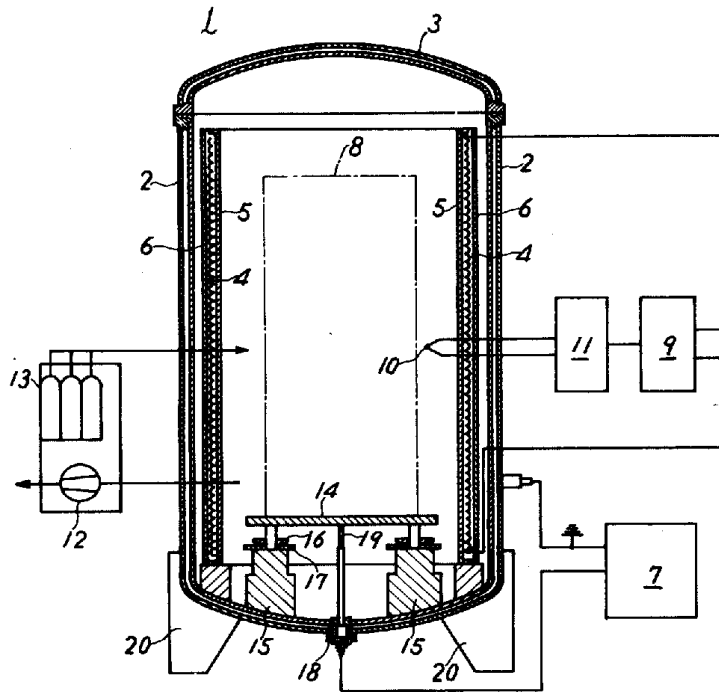
図は窒化温度・時間と化合物層厚さの関係を示すグラフである。

1……真空反応炉、2……炉体、3……蓋体、4……発熱体、5……内壁遮蔽板、6……熱反射板、7……グロー放電用電源装置、8……被処理物、9……発熱体用電源

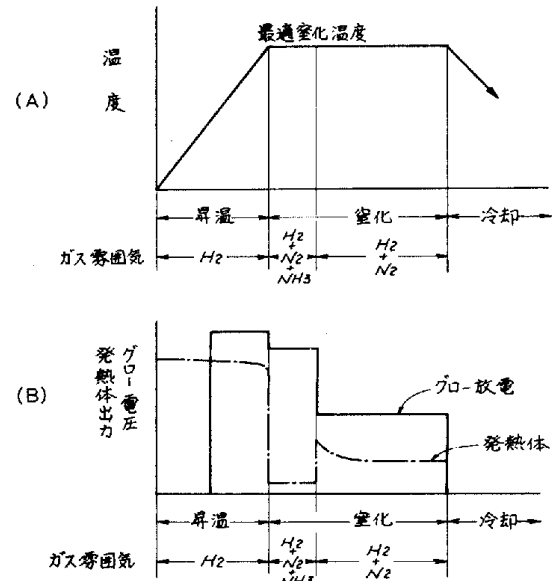
特許出願人 川崎重工業株式会社

代理人 田 中 清

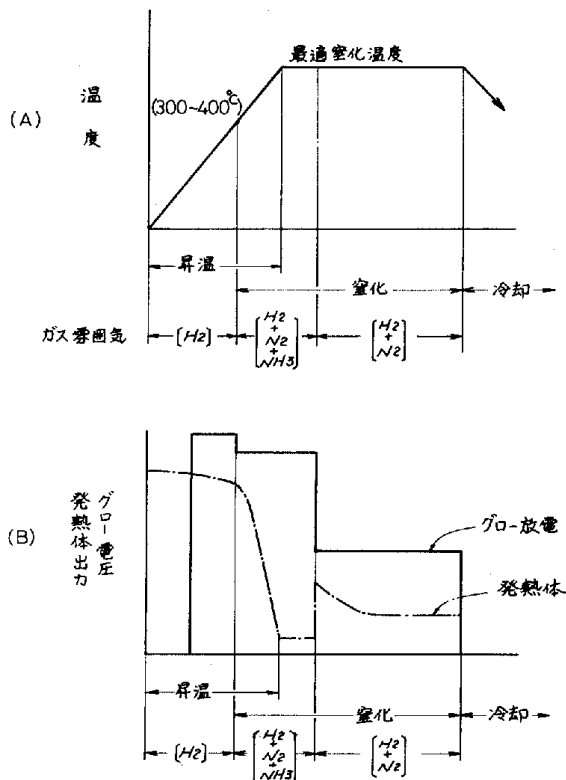
第 1 図



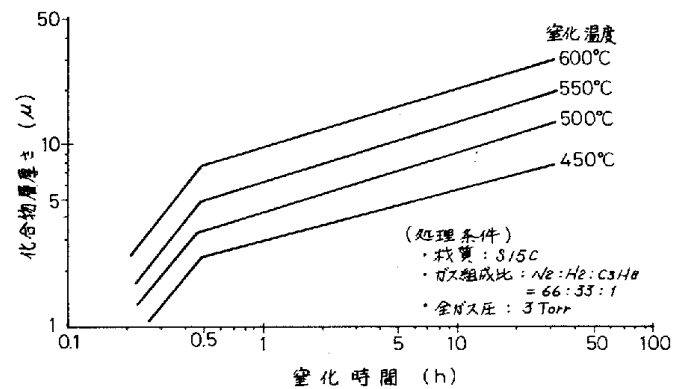
第 2 図



第 3 図



第 4 図



PAT-NO: JP355014839A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55014839 A
TITLE: TREATING METHOD FOR ION
NITRIDING
PUBN-DATE: February 1, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAJIKAWA, KYOJI	
MAKIMURA, MINORU	
KUNISE, SATORU	
KOTO, SATOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAWASAKI HEAVY IND LTD	N/A

APPL-NO: JP53086560
APPL-DATE: July 14, 1978

INT-CL (IPC): C23C011/14

US-CL-CURRENT: 148/222

ABSTRACT:

PURPOSE: To enable to form a uniform nitride layer having a sufficient thickness in a short time, by treating in mixed dilute gas atmosphere added ammonia gas in early stage of ion nitriding,

at the time of ionizing nitrogen gas by high voltage glow discharge and carrying out nitriding treatment.

CONSTITUTION: Material to be treated is heated at the temperature (300~570°C, preferably 550~560°C) able to carry out discharge nitriding at the state of keeping the reaction furnace under vacuum at 1~10 Torr. In reducing atmosphere. After that ion nitriding is carried out by glow discharge in mixed dilute gas atmosphere. Ion nitriding is carried out in the mixed diluted gas added NH₃ gas more than 20 vol.% at least other than N₂ and H₂ gas in early stage and the glow discharge is generated, for example, at about 560 V, preferably for 15~60 minutes. After that, ion nitriding treatment is carried out in the atmosphere of N₂ gas and H₂ gas without adding NH₃ gas and the glow discharge is carried out at 450V of discharge voltage for 3~4 hours.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio